

## THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP6299071  
Publication date: 1994-10-25  
Inventor(s): KAWAMURA TAKASHI  
Applicant(s):: DAINIPPON INK & CHEM INC  
Requested Patent: JP6299071  
Application Number: JP19930084467 19930412  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L81/02 ; C08L21/00 ; C08L23/00 ; C08L33/00 ; C08L63/00  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain a thermoplastic resin composition excellent in impact resistance, toughness and moldability without using any reinforcement by mixing a polyarylene sulfide resin with a specified olefin copolymer and a specified thermoplastic resin.

**CONSTITUTION:** The composition is prepared by mixing a polyarylene sulfide resin (e.g. polyphenylene sulfide resin) with a glycidylated olefin copolymer comprising an alpha-olefin (e.g. ethylene) and an alkyl alpha,beta-unsaturated carboxylate (e.g. methyl acrylate) in a ratio of (10-50wt.):(50-90wt.%), and in a total content of 70-99.5wt.%, and 0.3-30wt.% glycidyl alpha,beta-unsaturated carboxylate (e.g. glycidyl methacrylate) and at least one thermoplastic resin selected from among an olefin copolymer other than the above, an acrylic rubber, and a hydrogenated conjugated diene polymer (e.g. ethylene/ethyl acrylate copolymer).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-299071

(43)公開日 平成6年(1994)10月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/02	L R G	7308-4 J		
21/00	L B M	7211-4 J		
23/00	L C Q	7107-4 J		
33/00	L J E	7921-4 J		
63/00	N K A	8830-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平5-84467

(22)出願日 平成5年(1993)4月12日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 川村 孝

大阪府泉大津市条南町4-17-306

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 ポリフェニレンスルフィド樹脂(A)と、エチレン：(メタ)アクリル酸アルキルエステル＝20～45重量%：55～80重量%でかつこれらの合計量99～85重量%に対してグリシジルメタクリル酸を1～15重量%を含有するグリシジル基含有オレフィン系共重合体(B)と、酸変性エチレン-アクリル酸アルキルエステル共重合体や酸変性エチレン-プロピレンゴムの如きオレフィン系共重合体、酸変性アクリル系ゴム、酸変性もしくはグリシジル基変性スチレン-ブタジエン水添重合体の中から選ばれる1種またはそれ以上の熱可塑性樹脂(C)からなる樹脂組成物。

【効果】 耐衝撃性、引張伸びに優れ、かつ表面状態の良好な成形品が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアリーレンスルフィド樹脂と、(B)  $\alpha$ -オレフィン(1)と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル(2)との割合が(1)：

(2) = 10～50重量%：50～90重量%であり、かつこれらの合計((1)+(2))70～99.5重量%に対して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル

(3)が0.5～30重量%であるグリシジル基含有オレフィン系共重合体と、(C)前記(B)以外のオレフィン系共重合体、アクリル系ゴム、および共役ジエンの水添重合体の中から選ばれる1種またはそれ以上の熱可塑性樹脂とを含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (C)におけるオレフィン系共重合体が、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルを必須モノマー成分とし、更に不飽和カルボン酸またはその酸無水物を変性剤成分として共重合させてもよい $\alpha$ -オレフィン共重合体である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 不飽和カルボン酸またはその酸無水物を共重合させたオレフィン系共重合体である請求項2記載の組成物。

【請求項4】 (C)におけるオレフィン系共重合体が、 $\alpha$ -オレフィンを主成分とし、不飽和カルボン酸またはその酸無水物を変性剤成分として共重合させた酸基含有オレフィン系共重合体である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 (C)におけるアクリル系ゴムが、不飽和カルボン酸またはその酸無水物を共重合させたアクリル系ゴムである請求項1記載の組成物。

【請求項6】 (C)における共役ジエンの水添重合体が、共役ジエンの水添重合体、共役ジエンと芳香族ビニル炭化水素の水添共重合体である請求項1記載の組成物。

【請求項7】 (C)における共役ジエンの水添重合体が、不飽和カルボン酸またはその酸無水物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを反応させた変成共役ジエンの水添(共)重合体である請求項1または6記載の組成物。

【請求項8】 ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)のナトリウム含有量が1000ppm以下である請求項1記載の組成物。

【請求項9】 前記した(A)、(B)、(C)の成分に加えて、更にエポキシ樹脂硬化触媒(D)を含有することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 エポキシ樹脂硬化触媒(D)が、第三アミンである請求項9記載の樹脂組成物。

【請求項11】 エポキシ樹脂硬化触媒(D)の添加量が、前記(A)と(B)と(C)との合計量98～99.99重量%に対し、0.01～2重量%である請求

項9記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂を必須成分として含有した耐衝撃性、引っ張り伸びなどの靱性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】ポリフェニレンスルフィド(以下、PPSと略す)に代表されるポリアリーレンスルフィド(以下、PASと略す)樹脂は、それ自体優れた耐熱性、耐薬品性を有しており中でもガラス繊維などの強化材で強化した成形材料は、自動車部品やエレクトロニクス関連部品等の分野に於いて金属代替用に使用されつつあり、近年、需要を大きく伸ばしている。

【0003】しかし、ガラス繊維等の強化材で強化されていない非強化のPAS樹脂では、押出安定性や成形性が劣り、得られる成形品も黒色で外観が不良であるばかりでなく、耐衝撃性、引張伸び等の機械的特性が不十分であるため靱性がない。このため、射出成形分野に於いては非強化用の成形材料としての使用は制限され、強化材を使用したものが主流であった。

【0004】

【従来技術】PPS樹脂に代表されるPAS樹脂の靱性を改良する方法としては、水素化SBRコポリマーを添加する方法(特開昭59-167040号)、ジカルボン酸無水物水素化SBRコポリマーを添加する方法(特開昭56-115355号)があるが、これらのSBR系コポリマーはPPS樹脂との相溶性が悪く、外観不良でありまた耐衝撃性も充分改良されない。また、アイオノマーの添加(特開平2-49062号)はアイオノマーの耐熱性が悪く、成形時に焼けを生じ易い。更に、 $\alpha$ -オレフィン70～99重量%と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル1～30重量%からなるオレフィン系共重合体の添加(特開昭58-154757号)、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合体にビニル系モノマーをグラフト重合した共重合体の添加(特開平1-198664号)、エチレン50～90重量%と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル5～49重量%及び無水マレイン酸0.5～10重量%からなるエチレン共重合体の添加(特開昭62-151460号)等がある。これらの共重合体はPAS樹脂に対する相溶性は良い方ではあるが、実質的にこれら共重合体を添加すると外観不良を引き起こし、また耐衝撃性、引張伸びの値が低くなる傾向を示す。さらに $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルの共重合体を多量にPAS樹脂に添加するとPAS樹脂はゲル状になり、その使用量は限られていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らはガ

ラス繊維などの強化材を特に用いることなく、PPS樹脂の耐衝撃性、引張伸び等の機械的特性を改良された、高靱性PPS樹脂組成物を提供することを目的としたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、PAS樹脂の耐衝撃性、引張伸び等の靱性を向上を検討するにあたり、PAS樹脂に特定のオレフィン系共重合体と特定の熱可塑性樹脂とを配合するとPAS樹脂の優れた耐熱性を良好に保持したまま上記目的の諸特性が均衡に向上し、靱性が改良されることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0007】即ち、本発明は、(A) ポリアリレーンスルフィド樹脂と、(B)  $\alpha$ -オレフィン(1)と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル(2)との割合が(1):(2)=10~50重量%:50~90重量%であり、かつこれらの合計((1)+(2))70~99.5重量%に対して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル(3)が0.5~30重量%であるグリシジル基含有オレフィン系共重合体と、(C) 前記(B)以外のオレフィン系共重合体、アクリル系ゴム、および共役ジエンの水添重合体の中から選ばれる1種またはそれ以上の熱可塑性樹脂とを含んでなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0008】本発明に於いて基体となるPAS樹脂

(A)は、一般式 $[-Ar-S-]$ (式中、 $-Ar-$ は少なくとも1つの炭素6員環を含む2価の芳香族基を示す)で示される繰り返し単位を70モル%以上含有する重合体で、その代表的物質は $[-\phi-S-]$ (ただし、 $\phi$ はフェニレン基)で示される繰り返し単位を70モル%以上含有するPPS樹脂である。

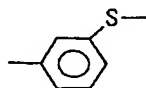
【0009】PAS樹脂は、一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋を有する構造のものが知られているが、本発明に於いてはその何れのタイプのものにも有効である。

【0010】本発明に用いるのに好ましいPAS樹脂は、前記した繰り返し単位 $[-\phi-S-]$ (ただし、 $\phi$ はフェニレン基)を70モル%以上含有するPPS樹脂である。この繰り返し単位が70モル%以上であると結晶性ポリマーとしての特徴である十分な強度が得られるし、靱性、耐薬品性にも優れる。

【0011】PPS樹脂中に含んでも良い他の共重合構成単位としては、例えば

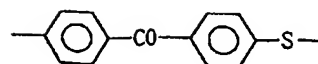
【0012】

【化1】



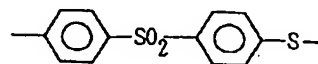
【0013】

【化2】



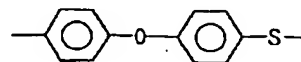
【0014】

【化3】



【0015】

【化4】



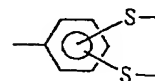
【0016】

【化5】



【0017】

【化6】



【0018】等が挙げられる。このうち三官能単位は1モル%以下であることが結晶性を低下させない意味からも好ましい。

【0019】本発明においてPPS樹脂の耐衝撃性、引張伸び等の靱性に対する改良効果を十分に発現させるためにより好ましいPPS樹脂としてはナトリウム含有量が1000ppm以下のPPS樹脂が用いられる。このようなナトリウム含有量が1000ppm以下のPPS樹脂を得る方法としては、酸処理、熱水処理、有機溶媒洗浄等の処理が挙げられる。これらの方法としては公知の方法がとられる。例えば特開昭62-153344号記載の熱水処理方法、特開昭64-26670号記載の有機溶媒洗浄方法等が挙げられるが、これら方法に特に限定するものではない。

【0020】次に本発明で(B)成分として用いられるグリシジル基含有オレフィン系共重合体オレフィン系共重合体(B)とは、 $\alpha$ -オレフィン(1)と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル(2)との割合が

(1):(2)=10~50重量%:50~90重量%であり、かつこれらの合計((1)+(2))70~99.5重量%に対して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル(3)が0.5~30重量%であるグリシジル基含有オレフィン系共重合体である。かかる共重合体

(B)は、ランダムまたは/およびブロック共重合体または/およびグラフト共重合体である。

【0021】ここで該共重合体(B)のモノマー成分である $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、

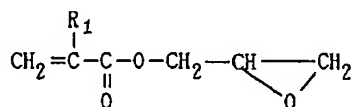
デセン-1、オクテン-1等から選ばれる1種以上が使用される。好ましくはエチレンが用いられる。

【0022】更に、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルとしては、炭素数が3~8個の不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタアクリル酸などのアルキルエステルであって、具体例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸n-ブチル、メタアクリル酸t-ブチル、メタアクリル酸イソブチルなどがあり、これらのうち特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチルが好ましく用いられる。また、これら $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルは単独、あるいは2種以上を使用しても差し支えない。

【0023】又、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとしては、下記一般式

【0024】

【化7】



【0025】（ここで、R<sub>1</sub>は水素原子または低級アルキル基を示す）で示される化合物であり、例えば、アクリル酸グリシジル、メタアクリル酸グリシジル、特にメタアクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

【0026】また、これらオレフィン系共重合体（B）の構成は、前記したように $\alpha$ -オレフィン（1）と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル（2）との割合が（1）：（2）=10~50重量%：50~90重量%と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルが過剰であって、かつこれらの合計（（1）+（2））70~99.5重量%に対して $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル（3）を0.5~30重量%を共重合してなるものである。好ましくは（1）：（2）=20~45重量%：55~80重量%であって、かつこれら合計

（1）+（2）85~99重量%に対し、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル（3）1~15重量%を共重合してなるものである。オレフィン系共重合体（B）の構成がかかる範囲にあると、PAS樹脂をゲル状にすることがなく相溶性に優れ、PAS樹脂の耐熱性も損なわない。

【0027】次に前記した（A）、（B）とともに用いる熱可塑性樹脂（C）について以下説明する。

【0028】本発明組成物において用いる熱可塑性樹脂（C）は、前記（B）以外のオレフィン系共重合体、アクリル系ゴム、および共役ジエンの水添重合体の中から

選ばれる1種またはそれ以上の熱可塑性樹脂である。

【0029】この（C）における前記（B）以外のオレフィン系共重合体としては、具体的には、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルからなる共重合体、例えば $\alpha$ -オレフィン5~95重量%と $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル5~95重量%からなる共重合体、この $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルに加えて不飽和カルボン酸またはその酸無水物10重量%以下好ましくは1~8重量%を必須成分とする酸変性共重合体； $\alpha$ -オレフィンを主成分とし、不飽和カルボン酸またはその酸無水物を変性剤成分として共重合させた酸基含有オレフィン系共重合体、例えば $\alpha$ -オレフィン（共）重合体に不飽和カルボン酸またはその酸無水物10重量%以下好ましくは1~8重量%を共重合させた酸変性共重合体；等のオレフィン系共重合体が挙げられる。尚、かかる共重合体においては本発明の要旨を逸脱しない範囲において前記した必須モノマー成分以外のモノマーを少量添加してもよい。また、ここで述べる共重合体とは、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のすべてが含まれる。

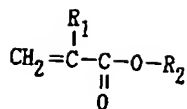
【0030】このようなオレフィン系共重合体において用いられる $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルは、前記した（B）オレフィン系共重合体において説明したものがいずれも使用できる。 $\alpha$ -オレフィンを主成分とし、不飽和カルボン酸またはその酸無水物を変性剤成分として共重合させた酸基含有オレフィン系共重合体の場合は、 $\alpha$ -オレフィンとしてエチレンのほかプロピレンの使用も好適である。

【0031】変性剤成分として用いられる不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸メチル、無水メチルマレイン酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、無水シトラコン酸等が挙げられ、これらは一種または二種以上で使用される。またこれらの誘導体も使用し得るが、中でも無水マレイン酸がより好ましく用いられる。

【0032】また（C）におけるアクリル系ゴムとは、具体的にはアクリル系ゴム90~100重量%に対し、不飽和カルボン酸またはその酸無水物の0~10重量%を共重合してなるものである。好ましくはアクリル系ゴム92~99重量%に対し、不飽和カルボン酸またはその酸無水物の1~7重量%を共重合してなるものがよい。ここで述べるアクリル系ゴムとは、ランダムタイプ、ブロックタイプ、グラフトタイプのすべてが含まれる。本発明に用いられるにアクリル系ゴムとして好ましいものは下記一般式

【0033】

【化8】



【0034】（式中、 $R_1$ は水素原子または低級アルキル基を、 $R_2$ は炭素数1～12のアルキル基を示す。）で表わされる、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルを主成分とするモノマー単位より得られる共重合体である。具体的には炭素数1～12個の不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタアクリル酸などのアルキルエステルであって、具体例としてはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸 $t$ -ブチル、アクリル酸イソブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸 $n$ -プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸 $n$ -ブチル、メタアクリル酸 $t$ -ブチル、メタアクリル酸イソブチルなどがあり、これらのうち特にアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -ブチルが好ましく用いられる。また、これら $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルは主に2種以上が用いられる。

【0035】このアクリル系ゴムに共重合してもよい不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、メチルマレイン酸、メチルフマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸メチル、無水メチルマレイン酸、無水マレイン酸、無水メチルマレイン酸、無水シトラコン酸等が挙げられ、これらは一種または二種以上で使用される。またこれらの誘導体も使用し得るが、中でも無水マレイン酸がより好ましく用いられる。

【0036】また、これら不飽和カルボン酸またはその酸無水物の使用量は好ましくは0.5～10重量%であり、より好ましくは1～7重量%である。

【0037】次に、(C)における共役ジエンの水添重合体とは、共役ジエンの水添重合体または共役ジエンと芳香族ビニル炭化水素の水添重合体であり、望ましくは、該共役ジエンの水添(共)重合体に対して更に不飽和カルボン酸またはその酸無水物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルを反応せしめたものがよい。不飽和カルボン酸またはその酸無水物、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルの反応量としては、共役ジエンの水添(共)重合体100重量部に対し、0.01～10重量部である。

【0038】ここにおいて共役ジエンの水添重合体とは、1種以上の共役ジエン単量体に由来する重合体即ち単一の共役ジエン、例えば1,3-ブタジエン単独重合

体あるいは2種またはそれ以上の共役ジエン例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ブタジエンおよび1,3-ペンタジエンの共重合体の不飽和含有量の少なくとも80%が水素添加(水添)により還元されているものをさす。

【0039】また共役ジエンと芳香族ビニル炭化水素の水添重合体とは、共役ジエンと芳香族ビニル炭化水素との比がさまざまなブロック共重合体またはランダム共重合体の不飽和含有量の少なくとも80%が水素添加(水添)により還元されているものをさす。この場合、共役ジエンと芳香族ビニル炭化水素とのブロック共重合体が好ましく用いられる。なお、芳香核の二重結合は水素添加により還元される不飽和結合の対象から除外される。

【0040】水添重合体および水添共重合体の原料として用いられる共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンであり、好ましくは1,3-ブタジエン、イソプレンである。

【0041】水添共重合体の原料として用いる芳香族ビニル炭化水素としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $O$ -メチルスチレン、 $P$ -メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、ビニルナフタレンでありスチレンが好ましく用いられる。

【0042】前記水添(共)重合体のうち、好ましい具体例は水添ポリブタジエン、スチレン/ブタジエン/スチレントリブロック水添共重合体、スチレン/イソプレン/スチレントリブロック水添共重合体等であり、中でも耐熱性の点から、スチレン/ブタジエン/スチレントリブロック水添共重合体、スチレン/イソプレン/スチレントリブロック水添共重合体が好ましく用いられる。

【0043】また共役ジエンの水添(共)重合体の変性剤として用いられる不飽和カルボン酸またはその酸無水物や $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとしてはすでに前記したものがいずれも使用できる。

【0044】本発明組成物において、まずPAS樹脂(A)とグリシジル基含有オレフィン系共重合体(B)の使用比率は、(A)60～99重量%で(B)1～40重量%であり、好ましくは(A)80～92重量%で(B)2～20重量%がよい。また、熱可塑性樹脂(C)の添加量は、(A)と(B)との合計量10～99重量%に対し、好ましくは10～90重量%がよい。

【0045】本発明ではPPS樹脂とグリシジル基含有ポリオレフィン系樹脂との反応性を更に高める目的でエポキシ硬化触媒(D)を用いることができる。

【0046】本発明組成物において用いられるエポキシ硬化触媒(D)とは公知のものが用いられるが、好ましくは、第三アミン、第四級アンモニウム塩、第三ホスフィンがこのましい。例としては、トリフェニルホスフェート、ジメチルラウリルアミン、ジメチルステアリルア

ミン、N-ブチルモルホリン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、ベンジルジメチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノ-4-ピリジン、メチル-1-イミダゾール、テトラメチル-エチレンジアミン、テトラメチレンジアニジン、トリエチレンジアミン、テトラメチレンヒドラジン、N,N-ジメチルピペラジン、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、テトラ-N-ブチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムブロミド、セシルトリメチルアンモニウムブロミド、テトラプロピルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

【0047】エポキシ樹脂硬化触媒(D)の添加量は、前記(A)と(B)と(C)との合計量98~99.9重量%に対し0.01~2重量%である。

【0048】また本発明ではPAS樹脂(A)とグリシジル基含有オレフィン系共重合体(B)と熱可塑性樹脂(C)との相溶性を上げる目的でイソシアネート化合物、イソシアネート化合物、ビスオキサゾリン化合物、エポキシ樹脂、エポキシ基含有ポリマー、オキサゾリン基含有ポリマー等のポリマーを配合しても差し支えない。

【0049】更にまた本発明の組成物には必要に応じて、以下に示す強化材および/または充填材を配合することができる。これら強化材および/または充填材としては、粉粒状、平板状、鱗片状、針状、球状または中空状および繊維状が挙げられる。具体的には硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレイ、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、金属粉、グラファイト、炭化珪素、チッ化珪素、シリカ、チッ化ホウ素、チッ化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填材、雲母、ガラス板、セリサイト、アルミフレークなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填材、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーンなどの中空状充填材、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、アスベスト、ウオスナイト、繊維状充填材、芳香族ポリアミド繊維等の有機繊維状充填材を挙げることが出来る。

【0050】更に本発明の組成物には本発明の要旨を逸脱しない範囲であればその他の熱可塑性樹脂を添加しても差し支えない。その他の熱可塑性樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、イミド変性ポリスチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS樹脂、イミド変性ABS樹脂、AES樹脂、ポリサルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンとの共重合体および/または混合物、ポリエーテルサルホン、ポリスルフィドケトン、ポリスルフィドサルホン、ポリエーテルエーテルケ

トン、ポリアミドイミド等の熱可塑性樹脂、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系等の熱可塑性エラストマー等が挙げられる。好ましくは、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンとの共重合体および/または混合物である。

【0051】本発明では、更にまた本発明の要旨を逸脱しない範囲に於て水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等の無機難燃剤、ハロゲン系、リン系等の有機難燃剤、酸化防止剤、紫外線防止剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を添加することができる。

【0052】本発明組成物の製造方法としては一般的な方法が用いられる。最も一般的な方法は配合物を適当な混合機例えばタンブラー、ヘンシェルミキサー、タンブラー等で均一に混合し、押出機に供給して熔融混練し、ストランド状に押し出したものを冷却し、切断し、成形材料用の製品とする。更に簡単には、押出工程を省略して、本発明の配合物を直接成形機内で熔融、混練して成形する方法もとることも出来るが、特にこれに規定するものではない。

【0053】

【実施例】さらに実施例により本発明を説明する。

【0054】メルトインデックス(MI)の測定

約6gのサンプルを120℃/3時間乾燥した後、直径2.096mm、長さ8.001mmのオリフィスを用いて所定の温度(315.6℃)に設定したメルトインデクサー(東洋精機製T01型)に投入し、気泡を取り除いた後、所定の荷重(5000g)をかけ、5分間予熱した後、測定する。

【0055】引っ張り試験

射出成形によって得られた引っ張り試験用ダンベルを下記条件にて引っ張り試験を行う。

【0056】

測定機	島津オートグラフ	IS-2000
引っ張り速度	10mm/min	
標線間距離	25mm	
グリップ間距離	50mm	

【0057】アイソット衝撃試験

射出成形によって得られたアイソット衝撃値測定用試験片を下記条件にて引っ張り試験を行う。

【0058】試験片寸法 長さ63.5mm×幅12.7mm×厚み3.17mm

切削ノッチ

測定器	万能衝撃試験器	ユニバーサル型	東洋精機製
ハンマー荷重	30Kg-cm		

【0059】実施例1~4、比較例1~5

PAS樹脂(A)としてMIが300g/10分でナト

リウム含有量が235ppmの実質的に線状のPPS樹脂、グリシジルメタアクリル酸 2.3重量%、アクリル酸メチル 59重量%、エチレン 38.7重量%からなるグリシジル基含有オレフィン系共重合体(B)、熱可塑性樹脂(C)としてエチレン 8.5重量%、アクリル酸エチル 15重量%からなるオレフィン系共重合体を用い、表-1に示す配合でタンブラーを用いてブレンドした。ついで、バレル温度290℃に設定した二軸押し出し機(TEM-35B 東芝機械製)で混練りし、押し出したストランドを冷却固化後、ペレット化し 10 た。得られたペレットを120℃で4時間乾燥した後、射出成形機(IS-50AM:東芝機械製)でシリンダ

ー温度 290℃、金型温度 120℃で成形し、引っ張り試験用ダンベル(ASTM IV号 厚み1.6mm)およびアイゾット試験用試験片を得た。この試験片を用いて引っ張り試験およびアイゾット試験を行った。結果を表-1に示す。

【0060】結果から明らかなようにグリシジル基含有オレフィン系共重合体(B)だけでは多量に使用するとゲル状になるが、本発明は増粘が無かつ、物性の低下がない。

【0061】

【表1】



	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PPS (A)	90	80	70	60	100	80	70	60	70
グリシジル基含有オレフィン系共重合体 (B)	5	10	10	15		20	30	40	
熱可塑性樹脂 (C)	5	10	20	25					30
ペレットのM I (g/10min)	42	25	21	23	315	15	13	9	150
成形品のM I (g/10min)	48	23	22	25	310	10	11		169
引張伸び	60	70	55	43	5	55	52	成形中 ゲル状	15
アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (K g · c m / c m)	9.5	17	24	65	1.8	16	45	射出成形不可	4.5
表面光沢	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良		不良

【0062】実施例3～8、比較例6～8

PAS樹脂 (A)、グリシジル基含有オレフィン系共重合体 (B) は実施例1と同様のものを用いるほか、熱可塑性樹脂 (C) としては無水マレイン酸 2.0重量%、アクリル酸エチル 3.1重量%、エチレン 6.7重量%からなる酸基含有オレフィン系共重合体を用い、表

ー2に示す配合で混合し、実施例1と同様にペレット化、および射出成形し、物性を測定した。結果を表ー2に示す。結果から明らかのように本発明の組成物は引張り伸び、耐衝撃性に優れる。

【0063】

【表2】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 6	比較例 7	比較例 8
P P S (A)	90	80	70	60	90	80	70
グリシジル基含有オレフィン 系共重合体 (B)	5	10	10	15			
熱可塑性樹脂 (C)	5	10	20	25	10	20	30
引張伸び	60	65	45	40	25	20	22
アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (K g · c m / c m)	17	45	55	60	5	4	4
表面光沢	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良

【0064】実施例9～12、比較例9～11

PAS樹脂 (A)、グリシジル基含有オレフィン系共重  
合体 (B) は実施例1と同様のものを用いるほか、熱可  
塑性樹脂 (C) として無水マレイン酸 1.8重量%含  
有エチレン-プロピレンゴムを使用して表-3に示す配

合で混合し、実施例1と同様にして物性を測定した。結  
果を表-3に示す。結果から明らかなように本発明組成  
物は耐衝撃性、伸びに優れ、表面状態も良好である。

【0065】

【表3】

実施例、比較例番号	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 9	比較例 10	比較例 11
PPS (A)	90	80	70	60	90	80	70
グリシジル基含有オレフィン系共重合体 (B)	5	10	10	15			
熱可塑性樹脂 (C)	5	10	20	25	10	20	30
引張伸び	45	46	40	35	15	18	15
アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg・cm/cm)	8	25	55	62	6	4	4
表面光沢	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良

【0066】実施例13～16、比較例12～14

PAS樹脂 (A)、グリシジル基含有オレフィン系共重合体 (B) は実施例1と同様のものを用いるほか、熱可塑性樹脂 (C) として無水マレイン酸 1.8重量%含有したアクリル系ゴムを用いて表-4に示す配合で混合

し、実施例1と同様にして物性を測定した。結果を表-4に示す。

【0067】

【表4】

実施例、比較例番号	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 12	比較例 13	比較例 14
P P S (A)	90	80	70	60	90	80	70
グリシジル基含有オレフィン系共重合体 (B)	5	10	10	15			
熱可塑性樹脂 (C)	5	10	20	25	10	20	30
引張伸び	40	42	35	36	18	16	15
ブリット衝撃値 切削/γ付 (Kg・cm/cm)	7	9	12	15	4	5	5
表面光沢	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良

【0068】実施例17~20、比較例15~17  
PAS樹脂(A)、グリシジル基含有オレフィン系共重  
合体(B)は実施例1と同様のものを用いるほか、熱可  
塑性樹脂(C)としてスチレン 30重量%、ブタジエ  
ン 70重量%のスチレンブタジエン共重合体の水素添  
加物に無水マレイン酸 1.8重量%を反応せしめた酸

基含有水添スチレンブタジエン共重合体を使用し、表-  
5に示す配合で混合し、実施例1と同様にして物性を測  
定した。結果を表-5に示す。

【0069】

【表5】

実施例、比較例番号	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	比較例 15	比較例 16	比較例 17
PPS (A)	90	80	70	60	90	80	70
グリシジル基含有オレフィン 系共重合体 (B)	5	10	10	15			
熱可塑性樹脂 (C)	5	10	20	25	10	20	30
引張伸び	40	42	35	36	18	16	15
アイソット衝撃値 切削ノッチ付 (Kg・cm/cm)	11	25	38	44	4	5	5
表面光沢	良好	良好	良好	良好	不良	不良	不良

## 【0070】実施例21~27

PPS樹脂 (A) としてはMIが20~30g/10分でナトリウム含有量が表-6に示される量を有する実質的に線状のPPS樹脂を、グリシジル基含有オレフィン系共重合体 (B) としては実施例1と同様のものを、熱可塑性樹脂 (C) としては実施例5と同様のものを用い

るほかエポキシ硬化触媒を用いたものについても表-6に示す割合で配合し、実施例1と同様に物性を測定した。

【0071】

【表6】

実施例、比較例番号	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27
P P S (A) (Na含有量 235ppm) (Na含有量 155ppm) (Na含有量 1515ppm) (Na含有量 2100ppm)	80	80	79.5	79.5	80	80	79.5
トリリジン系含有1,4,7,10系共重合体(B)	10	10	10	10	10	10	10
熱可塑性樹脂(C)	10	10	10	10	10	10	10
エポキシ硬化触媒 * (1) (2)			0.5	0.5			0.5
引張伸び 710 <sup>3</sup> 引張値切削ノッチ付 (Kg・cm/cm)	110 45	115 50	81 41	75 45	40 5.6	35 7.6	45 8.1

\* エポキシ硬化触媒(1): ジ・メチルスタリルアミン (2) センカトリリメチルアミンモノウラム・ロニト

【0072】

【発明の効果】本発明組成物は、従来のPAS樹脂組成物に比べて耐衝撃性、引っ張り伸びに優れ、かつ増粘、ゲル化すること無く成形することが可能で成形性に優れる。このため強化材等で特に強化することなくそのまま

40 各種機能部品としての用途に使用可能であり、例えば射出成形品としては自動車部品、電機、電子部品、封止用材料、また押し出し成形品としては異形押出、チューブ、ホース、パイプ、繊維、フィルム、電線被覆等の材料として有用である。